



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Case No. BIP 1611.

Int. Cl.: B29G, C08G

444.390

## Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 441.351, presentada el 29 de septiembre de 1.975, por PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO TERMOENDURECIBLES.

*Solicitante:* BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED, entidad inglesa, residente en 77 Fountain Street, Manchester M2 2EA, Inglaterra.

Esta invención se relaciona con perfeccionamientos en la obtención de composiciones de moldeo termoendurecibles.

En la Patente británica No. 904.954, se ha propuesto composiciones de resinas sintéticas que incorporan



una carga ignífuga capaz de formar capas de espuma a elevadas temperaturas, estando basada la carga en un material de urea-formaldehído esencialmente sin curar. En la Patente británica No. 1.136.260, se ha propuesto el proporcionar una mezcla de resina curable que puede ser curada sin desprenderse sustancias volátiles, que comprende un componente de resina curable que puede ser curado para dar un producto curado no elastomérico, y una carga que comprende una resina aminoplasto curada, pulverizada, que es soluble en el componente de resina curable.

En la solicitud principal española No. 441.351, se describe una composición de moldeo termoendurecible que comprende una resina aminoplástica curable y una carga, en donde la carga comprende por lo menos en parte un material de urea-formaldehído o melamina-formaldehído, particulado, libre de celulosa, curado, que tiene grupos -NH- capaces de reaccionar con la resina durante el curado de esta última.

Las resinas aminoplásticas curables utilizadas en las composiciones anteriores, desprenden sustancias volátiles durante el curado, principalmente agua de condensación y formaldehído. Se ha encontrado ahora que se pueden obtener composiciones termoendurecibles, basadas en otras resinas que desprenden sustancias volátiles tras el curado, utilizando como carga el material de urea-formaldehído o melamina-formaldehído, particulado, libre de celulosa, curado, indicado anteriormente.

En consecuencia, la presente invención proporciona una composición de moldeo termoendurecible que comprende: (i) una resina curable seleccionada entre resinas de fenol-formaldehído, resinas de furano-formaldehído y mezclas y co-



condensados de cualquiera de éstas con resinas de urea-formaldehído o melamina-formaldehído; y

5 (ii) una carga, que comprende por lo menos en parte un material de urea-formaldehído o melamina-formaldehído o urea-melamina-formaldehído, particulado, libre de celulosa, curado, que tiene grupos-NH- capaces de reaccionar con un componente de la matriz resínosa termoendurecible durante el curado de ésta última.

10 Preferiblemente, la resina curable es una resina de fenol-formaldehído que tiene una relación molar fenol:formaldehído, antes del curado, de 1:0,70 a 1:0,95, o una resina de melamina que tiene una relación molar melamina:fenol:formaldehído (ó urea): fenol:formaldehído de 0,1:1,0:0,9 a 1,0:0:1:3,0.

15 Con preferencia, el material particulado de urea-ó melamina- ó urea-melamina-formaldehído tiene un area superficial B.E.T. inferior a  $10 \text{ m}^2$  por gramo, preferiblemente inferior a  $1 \text{ m}^2$  por gramo, y una absorbencia de agua de 1 a 6 ml/g, aunque las absorbencias más preferibles son de 1 a 2,5 ml/g.

20 El material de carga preferido es un material de urea-formaldehído que tiene una relación molar urea:formaldehído, después del curado, de 1:1 a menos de 1:2 (al tener una relación urea:formaldehído inferior a 1:2, es por lo que la carga tiene grupos-NH-reactivos.

25 El material particulado de urea- ó melamina-formaldehído puede constituir la totalidad de la carga para la composición de moldeo, o puede constituir uno de los componentes de una carga de componentes múltiples, encontrando excelente aplicación, por ejemplo, como un sustituto parcial o  
30 total del contenido normal de carga celulósica, por ejemplo



celulosa y harina de madera, de los materiales de moldeo termoendurecibles convencionales.

La composición de moldeo puede incluir de 15 a 80 % en peso de carga, de la cual preferiblemente del 1 al 100%, más preferiblemente del 30 al 100 % en peso (basado en el peso total de la carga), es el material particulado de urea- o melamina-formaldehido.

Es preferible producir el material particulado de urea- o melamina-formaldehido mediante un procedimiento que comprende proporcionar un sistema acuoso que tiene un pH inferior a 4 y contiene:

- (i) una resina de urea-, melamina- o urea/melamina-formaldehido o los precursores para producir la misma, y
- (ii) un catalizador ácido, agitar el sistema para producir una lechada que contiene material aminoplasto curado en forma particulada precipitada, y controlar el contenido del aminoplasto precipitado en el sistema para que sea inferior al 20 % en peso, como se describe en la solicitud principal española nº 441,351.

La presente invención proporciona además una composición de moldeo termoendurecible que comprende (i) una resina curable elegida entre resinas de fenol-formaldehido, resinas de furano-formaldehido y mezclas o co-condensados de cualquiera de las anteriores con una resina de urea-formaldehido o melamina-formaldehido, y (ii) una carga que comprende al menos en parte un producto aminoplasto precipitado, curado por el procedimiento antes citado.

Los siguientes ejemplos ilustran formas de realización preferidas de la presente invención, expresándose las partes y porcentajes en peso, a menos que se diga lo con-



trario. Los ejemplos A y B ilustran la producción del material utilizado como carga en la presente invención, tal y como se indica en los ejemplos siguientes:

EJEMPLO A

5                    Se produce una carga particulada, curada, de urea-formaldehído, sin curar, de relación molar urea:formaldehído de 1:1,37, a partir de:

	Solución acuosa de resina de urea-formaldehído (relación molar U:F 1:1,4; contenido en sólidos 62,5%)	250 partes
10	Solución de ácido fosfórico al 65 %	7,5 partes
	Agua	1500 partes

15                    Mediante calentamiento de la mezcla a 45-50°C durante 45 minutos con agitación, manteniéndose el contenido total en sólidos por debajo del 20 %. La lechada así producida se filtra, se neutraliza y se seca. La carga tiene un área superficial B.E.T. inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y una absorbencia de 2 ml/g.

EJEMPLO B

20                    Se produce un material de carga particulado, curado, de melamina-formaldehído, sin cargar, con una relación molar melamina:formaldehído (M.F.) ligeramente inferior a 1:2, a partir de

	Solución acuosa de resina de melamina-formaldehído (relación M:F 1:2,0 a un contenido en sólidos del 57 %)	4 partes
25	Solución de ácido fosfórico al 90 % en 2,5 partes de agua	1,05 partes
	Agua	26 partes

mediante calentamiento de la mezcla a 65°C durante 1 hora con agitación, manteniéndose el contenido total en sólidos por debajo del 20 %. La lechada así producida se filtra, se neu-



traliza y se seca. La carga tiene un área superficial BET inferior a un  $m^2/g$  y una absorbencia de 1,5 ml/g.

EJEMPLO 1 (comparativo)

5 950 partes de una resina novolaca (relación fenol:formaldehido 1:0,81) se cortan en un cortador Masson y se mezcla entonces durante 0,5 horas en un mezclador frio con 950 partes de harina de madera, 150 partes de talco, 100 partes de hexametilentetramina ("hexamina"), 22 partes de estearato de zinc y 10 partes de monoestearato de glicerol  
10 ("GMS"). La mezcla resultante se combina en un amasador BussKo y se corta para formar un material de moldeo granular, que se moldea para formar muestras de ensayo después de tratarse en un horno durante dos horas a 80-100°C. Los resultados de los ensayos efectuados con las muestras, se resumen en  
15 las siguientes tablas.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 sustituyendo las 950 partes de harina de madera por una mezcla de 475 partes de  
20 harina de madera y 475 partes de la carga del ejemplo A. Los resultados de los ensayos efectuados con las muestras, se resumen en las tablas.

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 1 sustituyendo las 950 partes de harina de madera por una mezcla de 475 partes de  
25 harina de madera y 475 partes de la carga del ejemplo B. El calentamiento en horno se prolonga durante 4 horas para mejorar la capacidad de flujo del material.

EJEMPLO 4 (comparativo)

Se repite el ejemplo 1, sustituyendo las  
30 950 partes de harina de madera por 950 partes de celulosa en



5 polvo y las 950 partes de resina novolaca por una mezcla de 475 partes de una resina novolaca y 475 partes de una resina comercial de melamina-formaldehido secada por aspersion. para producir artículos de moldeo a base de resina de melamina-fenol-formaldehido. Se omite el calentamiento en horno.

EJEMPLO 5

Se repite el ejemplo 4 sustituyendo las 950 partes de celulosa en polvo por una mezcla de 475 partes de celulosa en polvo y 475 partes de la carga del ejemplo A.

10

EJEMPLO 6 (comparativo)

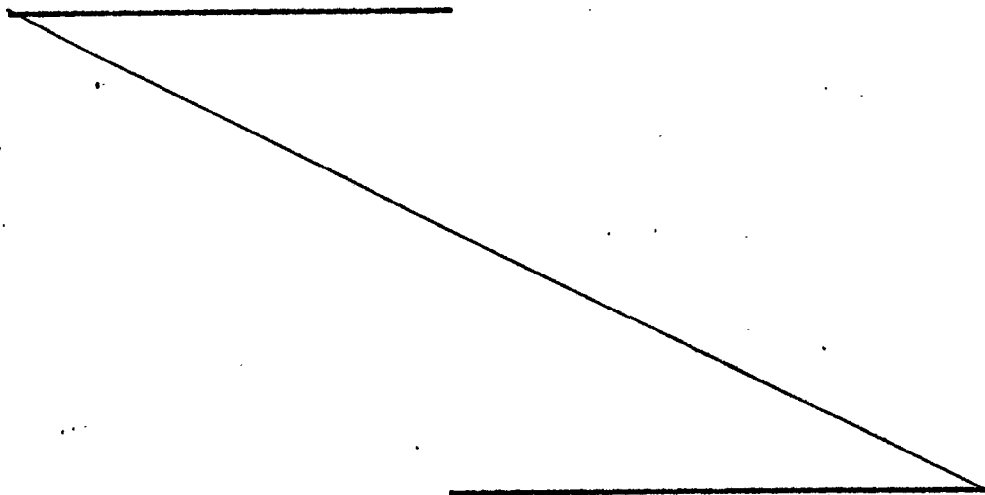
Se repite el ejemplo 4, sustituyendo la mezcla de resina novolaca y resina de melamina-formaldehido por una mezcla de 665 partes de resina novolaca y 285 partes de una resina comercial de urea-formaldehido secada por aspersion, para producir artículos de moldeo a base de resina de urea-fenol-formaldehido.

15

EJEMPLO 7

Se repite el ejemplo 6 sustituyendo las 950 partes de celulosa en polvo por una mezcla de 475 partes de celulosa en polvo y 475 partes de la carga del ejemplo A.

20



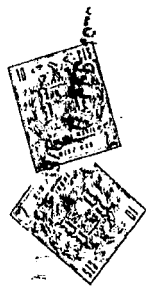


TABLA I

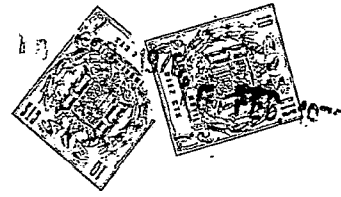
Ejemplo	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)	Absorción de agua hirviendo (mg)	Absorción de agua fría (mg)	Resistencia a la rigidez dieléctrica (kV/m)	Resistencia al aislamiento (ohms)
1*	77	7,7	82	24	9,91	$1,1 \times 10^9$
2	56	6,5	126	27	8,25	
3	62	7,1	67	17	9,48	
4*	66	8,1	149	82	4,68	$2,1 \times 10^8$
5	60	6,8	197	33	4,81	$1 \times 10^{12}$
6*	53	6,6	309	97	5,13	$3,5 \times 10^7$
7	48	6,1	264	54	5,17	$1,9 \times 10^9$

**POOR QUALITY**

TABLA I

Ejemplo	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)	Absorción de agua hirviendo (mg)	Abs. fri.
1*	77	7,7	82	
2	56	6,5	126	
3	62	7,1	67	
4*	66	8,1	149	
5	60	6,8	197	
6*	53	6,6	309	
7	48	6,1	264	

**POOR  
QUALITY**



Absorción de agua fría (mg)	Resistencia a la rigidez dieléctrica (Kv/m)	Resistencia al aislamiento (ohms)
24	9,91	$1,1 \times 10^9$
27	8,25	
17	9,48	
82	4,68	$2,1 \times 10^8$
33	4,81	$1 \times 10^{12}$
97	5,13	$3,5 \times 10^7$
54	5,17	$1,9 \times 10^9$

**POOR  
QUALITY**



TABLA II

Ejemplo	Primer espesor (mm)	Ensayo UL 94 Evaluación	Segundo espesor (mm)	Evaluación
1	2,84	Falta	1,64	Falta
2	2,88	VO	1,68	Falta
3	2,92	VO	1,63	VO
4	2,89	VO	1,93	VO
5	3,01	VO	2,29	VO
6	2,84	Falta	1,83	Falta
7	2,83	VO	1,84	VI

5 En el ensayo UL94 (Underwriters' Laboratory), la muestra se sujeta verticalmente, se aplica una llama para encender la muestra y se retira la llama aplicada. Se registra el tiempo necesario para que se extinga la combustión de la muestra, aplicándose la evaluación adecuada:

- Menos de 10 segundos para extinguirse - VO
- De 10 a 30 segundos, para extinguirse - VI
- 10 Más de 30 segundos para extinguirse - Falta

15 A partir de los resultados anteriores podrá observarse que en los artículos de moldeo fenólicos se puede conseguir cierta mejora en las absorciones de agua fría e hirviendo, resistencia a la rigidez dieléctrica, resistencia al aislamiento y resistencia al fuego, utilizando como carga, o como componente de la carga, un material aminoplasto, particulado, curado, del tipo descrito en ésta invención.

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, de-



5 be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, por lo que se solicita 1er. Certificado de Adición en España, sobre: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 441.351, presentada el 29 de septiembre de 1.975, por PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES DE MOLDEO TERMOENDURECIBLES."; caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 441.351, presentada el 29 de septiembre de 1.975, por Perfeccionamientos en la obtención de composiciones de moldeo termoendurecibles, caracterizadas porque se mezcla:

15 (i) una matriz de resina termoendurecible a base de una resina elegida entre resinas de fenol-formaldehído, resinas de furano-formaldehído y mezclas y co-condensados de las mismas con resinas de urea-formaldehído o resinas de melamina-formaldehído; con (ii) una carga que comprende al menos en parte un material de urea-formaldehído o melamina-formaldehído o urea-melamina-formaldehído, particulado, libre de celulosa, curado, que tiene grupos -NH- capaces de reaccionar con un componente de la matriz de resina termoendurecible durante el curado de esta última.

25 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina es una resina de fenol-formaldehído que tiene una relación molar fenol:formaldehído, antes del curado, de 1:0,70 a 1:0,95.

30 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina es una resina de melamina-



ó urea-fenol-formaldehido que tiene una relación molar melamina (ó urea):fenol:formaldehido de 0,1:1:0,9 a 1:0,1:3.

5 4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el material de carga de urea- ó melamina- ó urea-melamina-formaldehido tiene un area superficial BET inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el material de carga de urea- ó melamina- ó urea-melamina-formaldehido tiene una absorbencia de agua de 1 a 2,5 ml/g.

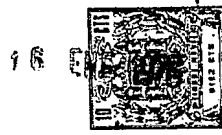
15 6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el material de carga de urea- ó melamina-formaldehido se produce proporcionando un sistema acuoso que tiene un pH inferior a 4 y que contiene (i) una resina de urea- ó melamina- ó urea-melamina-formaldehido o los precursores para la producción de la misma y (ii) un catalizador ácido; agitando el sistema para producir una lechada que contiene material aminoplasto curado en forma particulada y precipitada; y controlando el contenido de aminoplasto precipitado en el sistema en un valor inferior al 20 % en peso.

20

7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la carga se mezcla en una cantidad de 15 a 80 % en peso de la composición.

25 8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el material de carga de urea- ó melamina-formaldehido constituye del 30 al 100 % en peso de la carga.

30 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 441.351, presentada el 29 de septiembre



de 1.975, por Perfeccionamientos en la obtención de composiciones de moldeo termoendurecibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED  
10 ENE. 1976

J. GÓMEZ ACEVEDO Y MOUET  
Firmado: L. Gaito Fernández